

**TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION**

**Publication number:** JP9179341

**Publication date:** 1997-07-11

**Inventor:** FUKUDA MAKOTO; TAKEZAWA SATOSHI;  
MINAGAWA ATSUNORI; WATANUKI TSUNEO;  
SARUWATARI NORIO

**Applicant:** FUJITSU LTD

**Classification:**

**- International:** G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08

**- European:**

**Application number:** JP19950341508 19951227

**Priority number(s):** JP19950341508 19951227

Report a data error here

**Abstract of JP9179341**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce particle diameter and to improve the controllability of particle size distribution, low-temp. fixability and blocking preventing property by incorporating a silicon compd. in the form of continuous thin films in the surface layer parts of particles of a polymerized toner formed by a polymn. reaction. **SOLUTION:** A silicon compd. is incorporated in the form of continuous thin films in the surface layer parts of particles of a polymerized toner formed by a polymn. reaction, that is, the surface layer parts of the toner particles are made of the silicon compd. continuously formed as thin films. The thin films of the silicon compd. formed in the surface layer parts of the toner particles are preferably formed by the bonding or sticking of a radical reactive org. silane compd. allowed to exist in the formation of the polymerized toner to the surfaces of toner particles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-179341

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/08			3 8 4
				3 2 1
				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-341508

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 福田 眞

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 竹澤 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電荷像現像用トナーに関し、小粒径化および粒度分布の制御の面において優れているばかりでなく、低温定着性およびブロッキング防止性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 重合反応により形成されたトナー粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含んでなるように構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合反応により形成された重合トナーの粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含んでなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記ケイ素化合物の薄膜が、重合トナーの形成中に存在せしめられたラジカル反応性有機シラン化合物がトナー粒子の表面に結合もしくは付着して形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 重合反応により形成された重合トナーの粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含む静電荷像現像用トナーを製造するに当たって、重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物およびラジカル反応性有機シラン化合物を水系媒体中で反応せしめることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物の水性分散液に、重合反応の前、その間あるいはその後に、ラジカル反応性有機シラン化合物を添加して重合を行わせることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 少なくとも親水性重合性単量体および重合開始剤を含む重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物の水性分散液に、重合反応の前、その間あるいはその後に、分子内に少なくとも1個の不飽和炭素結合を有するラジカル反応性有機シラン化合物を添加して重合を行わせることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 前記ラジカル反応性有機シラン化合物が水溶化処理されたものであることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナーに関し、特に、小粒径化および粒度分布の制御の面において優れているばかりでなく、低温定着性およびブロッキング防止性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。本発明は、また、そのような静電荷像現像用トナーを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法は、米国特許第2,297,691号明細書などに記載されるように、静電潜像の担持手段として光導電性絶縁体を用いた方式が一般的である。この方式では、コロナ放電、ローラ放電などによって帯電させた光導電性絶縁体にレーザー光などを照射することによって静電潜像を形成し、次いで、この静電潜像にトナーと呼ばれる顔料により着色した樹脂粉末を静電的に付着させてトナー像を形成している。さらに、こ

のトナー像を紙などの記録媒体へ転写後、熱、圧力、光などによりその記録媒体に融着させて可視画像を形成している。

【0003】従来、上記したような電子写真法に用いられるトナーは、一般的に、着色剤、帯電制御剤、ワックス成分といった各種添加物を熱可塑性のバインダ樹脂中に分散させ、この樹脂の塊を粉碎、分級する粉碎法によって製造されている。しかしながら、この製造法を用いた場合、バインダ樹脂として脆性の高い樹脂を用いたほうがトナーサイズへの粉碎が容易となるけれども、脆性の高い樹脂は過粉碎されやすく生産効率が低下するうえに、現像機中での攪拌などのストレスによってさらに粉碎されてスペントトナーとなり、耐久性の低下、画質の低下を招くことが屢々である。そこで、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、膨潤重合法などの重合法を使用して、重合性単量体から微粒子の状態の重合体を直接に得ることを特徴とする重合トナーの製造が行われている。これらの重合法によって得られる重合トナーは、粉碎法によって得られるトナーと比較した場合、トナーの小粒径化、粒度分布の制御の面で優れている。

【0004】例えば、懸濁重合法は、水不溶性の重合性単量体を水系媒体中で激しく攪拌剪断してエマルジョンを形成し、これを重合、固化してトナーを得る方法である。乳化重合法は、水溶性の単量体を界面活性剤とともに水に溶解し、界面活性剤のミセル中へ単量体を徐々に取り込ませて重合を行う方法である。懸濁重合法は最も単純なプロセスであるが、粒径が比較的にブロードになるという欠点がある。また、乳化重合法は、粒子の粒径分布を狭くすることができるが、最大2 $\mu\text{m}$ 程度の粒子しか生成させることができないため、それらの粒子をトナーサイズまで凝集するなどの追加のプロセスが必要となってくる。さらに、乳化重合法の場合には、得られるトナー粒子の表面に界面活性剤などの不純物が残存しやすい。これらの欠点を補うために、溶媒中で重合性単量体を重合させて、溶媒に不溶となった重合体を析出させる分散重合法などによるトナーの製造が試みられている。この方法では、比較的に粒径の揃った粒子を得ることができるが、有機溶媒を多量に使用するため、工業化するに至っていないのが現状である。このような状況の下において、トナーの小粒径化および粒度分布の制御の両面において優れた改良された重合トナーを提供することが求められている。

【0005】ところで、近年、電子写真方式を採用した画像形成装置のひとつである光プリンタにおいて、高画質化、装置の消費電力等のランニングコストの低減が求められている。高画質化のためには、プリンタ装置の光学系をはじめとした機械的精度の向上と、それを忠実に再現するためにトナーの小粒径化が必要となる。また、ランニングコストの低減には、現像剤等の消耗品のコストを下げるだけでなく、低エネルギーで紙などの記録媒

体上にトナー像を定着可能なトナーが必要となる。

【0006】トナーの定着方法には、熱、光等により樹脂を加熱溶解させて紙、フィルム等の記録媒体に結着させる方式、液状もしくはゲル状の結着媒体を固体のシェルで被覆したトナーを圧力により破裂させて定着を行う方式、有機溶剤によりトナーの樹脂を軟化させて定着させる方式などがある。なかでも、ヒートロール等の熱媒体を紙等の記録媒体に接触させてトナーを溶解させる加熱定着方式が、定着性に優れているので、この技術分野における主流となっている。しかしながら、加熱定着方式では、プリンタの消費電力が大きくなる、電源投入時から使用できるまでのウォームアップ時間がかかるなどの欠点があり、また、これらの欠点を解消していくためには、使用するヒータの設定温度までの到達時間を短縮するとともに、より低い温度でトナーを定着させることが必須となる。このような低温でも高い定着性が得られるトナーを調製するため、樹脂の分子量を低くする、組成を調整するなどして、バインダとなる樹脂の溶解特性を制御するような検討が様々になされてきている。しかしながら、低い温度で溶解して定着するトナーは、現像機内での攪拌中やトナーの保存時、搬送時にトナー粒子どうしの融着（ブロッキング）が生じやすくなるという相反する面を本質的にもっており、低温定着性とブロッキング防止性（保存安定性の向上）との両立は限界に近いところにある。

【0007】この低温定着性とブロッキング防止性の両立の問題点を解決するために、従来、例えば特開平2-300765号公報などに示されるように、高ガラス転移温度のポリマー微粒子をトナー粒子の表面に付着させて保存安定性を向上させたり、特開昭61-56352公報などに示されるように、エステル樹脂、着色剤などの液状組成物にジイソシアネートを加え、水相のアミン類、アミド類との界面重合により高融点のポリウレタン、ポリウレアを形成して、トナー粒子をカプセル化することが試みられている。また、単量体の状態では溶剤に溶解するがその重合体は溶解しないような特定の物質を選択して、その特定の物質の単量体を溶解した所定の溶剤中にコア粒子を分散させ、その分散液中の単量体を重合させることにより、得られた重合体をコア粒子の表面に析出させてカプセル化する方法も試みられているが、未だ実用化するには至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、小粒径化および粒度分布の制御の面において優れているばかりでなく、低温定着性およびブロッキング防止性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明のもう1つの目的は、上記したような改良された静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、重合反

応により形成された重合トナーの粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含んでなることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

また、本発明に従えば、重合反応により形成された重合トナーの粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含む静電荷像現像用トナーを製造するに当たって、重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物およびラジカル反応性有機シラン化合物を水系媒体中で反応せしめることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法も提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明によるトナーは、重合トナーのトナー粒子の表層部を薄膜状に連続して形成されたケイ素化合物で構成することにより、低温度で紙、フィルムなどの記録媒体に定着させることが可能で、かつ、現像機内での攪拌時、トナーの保管時などにおける粒子間の融着（ブロッキング）のない、特に加熱定着方式に適した静電荷像現像用トナーに関するものである。通常、電子写真用トナーとして用いる場合、帯電特性、流動性などの向上のためにシリカなどの微粉末をトナー粒子の外側に付着させているが、本発明のトナーにおいてトナー粒子の表層部に存在せしめられるケイ素化合物の薄膜は、トナー粒子の表層部に不連続的に分布せしめられたシリカなどの微粉末とは構成および機能の面において明確に区別されるものである。トナー粒子の表層部に形成されるケイ素化合物の薄膜は、好ましくは、重合トナーの形成中に存在せしめられたラジカル反応性有機シラン化合物がトナー粒子の表面に結合もしくは付着して形成されたものである。ここで、「加熱定着」とは、ロールやフィルムなどの形をした加熱媒体によりトナーを加熱溶解させて、紙、フィルムなどの記録媒体の上に結着させることであり、その際にトナーには熱だけでなく圧力も印加される。

【0011】本発明者らは、本発明の課題のうちトナーの小粒径化および粒度分布の制御を重合トナーの改良によって解決できるばかりではなく、トナー粒子の大部分の体積を占める芯部分の重合体粒子を、それらの粒子のガラス転移温度および融点が十分に低くなるよう設計し、該粒子を、少なくとも1個の不飽和炭素結合を有するラジカル反応性有機シラン化合物が溶解した水系媒体中で加熱などの処理に供することにより、保存安定性に優れ、なおかつ、低温での定着性にも優れたトナーを容易に製造できることを見出した。

【0012】すなわち、本発明による静電荷像現像用トナーの製造方法は、重合反応により形成された重合トナーの粒子の表層部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含む静電荷像現像用トナーを製造するに当たって、重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物およびラジカル反応性有機シラン化合物を水系媒体中で反応せしめることを特徴としている。

【0013】本発明方法は、その好ましい1態様において、重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物の水性分散液に、重合反応の前、その間あるいはその後に、ラジカル反応性有機シラン化合物を添加して重合を行わせることを特徴としている。このような方法により製造された本発明のトナーを用いることにより、加熱定着時において低温でも紙、フィルムなどの記録媒体に定着でき、オフセットもない良好な印刷画像が得られ、トナーの保管、搬送時および現像機内での攪拌時にブロッキングを生じることもない。

【0014】さらに、少なくとも親水性重合性単量体および重合開始剤を含む重合性単量体および（または）重合体を含む重合性単量体系混合物を、加熱、重合等を行う前、その間あるいはその後に、分子内に少なくとも1個の不飽和炭素結合を有するラジカル反応性有機シラン化合物を含む水系媒体中で、加熱するかもしくはラジカル重合させるなどして、親水性重合性単量体と有機シラン化合物との反応生成物の被膜を形成することにより、低温定着性をさらに向上できることを見出した。

【0015】上記したような本発明方法の実施において重合性単量体系混合物中で出発物質として用いられる重合体は、トナーの製造条件に依存して、粒子の形態であっても、それ以外の形態であってもよい。重合体を出発物質として使用する場合、例えば、シラン化合物をトナーの重合後に添加して再重合を行うことができる。別法によれば、重合性単量体系混合物中に重合体を溶解させることができる。この場合、重合性単量体系混合物中に含まれる重合体は、粒子である必要はない。

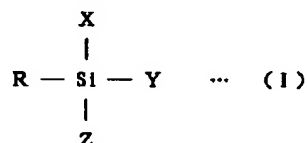
【0016】本発明によるトナーは、好ましくは、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法、膨潤重合法など、水系媒体中で重合性単量体粒子および（または）重合体粒子を形成してトナーを製造する方法において製造することができる。懸濁重合法は、広く知られているように、熱により分解してラジカルを発生するような重合開始剤を溶解させた重合性単量体に着色剤や電荷調整剤、離型剤などのトナーに必要とされる機能を付与するための添加剤を混入して重合性単量体系混合物とし、水系媒体中でホモキキサなどの各種の分散機を用いて機械的にトナーサイズまで剪断して懸濁液を形成した後、少なくとも1個の不飽和炭素結合を有するラジカル反応性有機シラン化合物をその懸濁液中に添加して、系内を均一にするため緩やかに攪拌しながら、使用する重合開始剤にもよるが、40℃～90℃に加熱して重合させる。ラジカル反応性有機シラン化合物は、始めから水系媒体中に添加されていてもよく、重合性単量体系混合物を懸濁後に添加してもよく、あるいは重合反応中に添加してもよい。ただし、懸濁前に添加した場合は、トナーの粒径制御が困難になるなどの問題が生じる場合があるため、注意が必要である。膨潤重合法も上記の懸濁重合法と同様に実施することができ、シード粒子に重合性単量体を膨

潤させてトナーサイズまで生長させた後、ラジカル反応性有機シラン化合物を添加して、加熱重合を行うことにより、トナー粒子の表層部にケイ素化合物を形成することができる。また、特開昭63-186253号公報に示されるような、乳化重合法により形成した複数の重合体粒子および着色剤などの添加剤を水系媒体中で粒子の表面電荷の制御などによりトナーサイズまで会合させた粒子を用いることもできる。このような、反応終了後の重合体粒子の分散液にラジカル反応性有機シラン化合物を添加する場合は、反応を十分に行うためにトナー粒子に油溶性重合開始剤を膨潤させた後、有機シラン化合物を反応させることが望ましい。

【0017】本発明の実施において水系媒体中に添加する有機シラン化合物は、一般にシランカップリング剤とも呼ばれているものであり、次式(1)によって表すことができる。

【0018】

【化1】



【0019】上式において、R、X、Y及びZは、それぞれ、疎水性の有機基と親水性の加水分解基とで構成され、官能基、例えばアルキル基、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、アミノ基などを含む。この種の有機シラン化合物は、トナーの芯粒子との相容性に優れ、極めて少量の使用で、数ナノメートルないし数十ナノメートルの膜厚のケイ素化合物の薄膜を容易かつ効果的に形成することができる。本発明では、特に、不飽和炭素結合を有する有機基が1個以上存在するラジカル反応性の有機シラン化合物を使用する。このような有機シラン化合物は、トナー粒子の芯となる重合性単量体粒子もしくは重合体粒子とラジカル重合により結合して薄膜を形成するか、もしくは有機シラン化合物の重合体によりトナー粒子が被覆される。また、水溶性重合性単量体が存在する系においては、有機シラン化合物と水溶性重合性単量体との反応生成物によりトナー粒子が被覆されて、良好な定着性と保存安定性とが得られる。

【0020】このような有機シラン化合物の適当なものとして、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらの有機シラン化合物は、通常疎水性であり、pH=7の水に対する溶解性が低い。したがって、かかる有機シラン化合物を使用するに当たっては、それぞれの種類に応じてpHを調整し、分子中

に含まれる加水分解基をシラノール基に加水分解して水溶化処理を行うことが、トナー表面を均質にする上で好ましい。一般に、塩酸、ギ酸、酢酸などにより pH=3~5 とするのが最適である。pHが高い場合や低い場合には、シラノール基の反応性が増加して、縮合反応により水不溶性のシロキサンオリゴマーが生成してしまったり、懸濁系に添加した際に、粒子の凝集を招くなど懸濁液の安定性を低下させることがある。また、必要に応じて、少量のアルコール、アセトン、トルエンなどの溶媒を添加して有機シラン化合物の溶解性を向上させてもよい。

【0021】上記したおおよそそれ以外のいずれの重合法の場合においても、有機シラン化合物の添加の詳細については任意の変更が可能である。例えば、有機シラン化合物の添加のタイミングは、先にも説明したように、重合反応に先がけて添加してもよく、その重合反応の途中に添加してもよく、あるいは、必要に応じて、重合反応の完了後に添加してもよい。また、有機シラン化合物の添加の量は、その全量を一度に添加してもよく、さもなければ、少量ずつ徐々に添加してもよい。有機シラン化合物の総添加量は、重合性単量体に対して5重量%以下であることが好ましい。添加量が多すぎると水系媒体中で重合析出してしまったり、重合時にトナー粒子が凝集、融着するなど製造上の問題が生じるとともに、定着性を大きく損なうことになる。有機シラン化合物の添加量の下限は特に規定されないというものの、一般に、重合性単量体に対して0.1重量%程度であることが好ましい。

【0022】重合性単量体系混合物は、通常、トナーのバインダ樹脂となる重合性単量体、重合開始剤、着色剤、ワックス、帯電制御剤などから構成され、また、必要に応じてその他の添加剤を含有していてもよい。また、重合性単量体は、その単独であってもよく、あるいはバインダ樹脂として適当な重合体であってもよく、さもなければ、重合性単量体に代えて重合体を使用してもよい。

【0023】芯粒子の重合性単量体粒子および重合体粒子の作製に有利に用いることができる重合性単量体として、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレンなどのスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-

オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの単量体は、必要に応じて、2種類もしくはそれ以上のものを混合して使用してもよい。また、加熱定着を行うヒートローラなどへのトナーの付着（オフセット）を防止するために、バインダとなる重合体は、その高分子鎖が適度に三次元架橋されていることが望ましく、上記の単量体にジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテルなどの炭素不飽和結合を2個以上有する架橋性単量体を添加してもよい。

【0024】また、重合性単量体系混合物に添加するのに適当な親水性重合性単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸類、その他を挙げることができる。これらの親水性重合性単量体は、先に説明した単量体と水系媒体との双方に対して相溶性の高い重合性単量体であり、分子の極性が比較的大きいため、水系媒体と重合性単量体の液滴との界面、すなわち、液滴表面に局在しやすく、水系媒体中の有機シラン化合物と反応し易いという効果がある。

【0025】上記したような単量体を重合させるために、いろいろな重合開始剤を添加することができる。例えば、懸濁重合法や膨潤重合法においては、重合開始剤として広く用いられている2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)などのアゾ系の開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化化合物系開始剤など、油溶性の重合開始剤を使用することができる。また、シード重合法、乳化重合法においては、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化化合物などの水溶性開始剤を使用することが一般的である。また、重合開始剤の他に、必要に応じて、例えばtert-ドデカンチオールなどの重合調整剤を添加してもよい。

【0026】重合性単量体粒子もしくは重合体粒子には必要に応じて種々の着色剤を添加してもよい。着色剤には、黒色顔料の各種カーボンブラックをはじめ、ベンジン系のイエロー顔料、キナクドリン系、ローダミン系のマゼンタ顔料、フタロシアニン系のシアン顔料などの公知の顔料を使用することができる。また、鉄、マグネタイトなどの磁性体粒子を添加してもよい。これらの無機粒子は、一般的に親水性であるため、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、レシチン、その他公知の界面活性剤により表面を疎水化処理してから重合性単量体中に分散させることが好ましい。

【0027】水系媒体は、通常、主成分としての水に加えて、重合性単量体系混合物の液滴の合一を防止するための分散安定剤を含んで構成されることが好ましい。分散安定剤として用いることができるものとして、例え

ば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、デシル硫酸ナトリウム、臭化ドデシルピリジニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラドデシルアンモニウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウムなどの水溶性界面活性剤を挙げることができ、また、懸濁重合の場合は、上記したもの以外にも、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの難水溶性塩類、ゼラチン、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子なども挙げることができる。

【0028】さらに、有機シラン化合物および親水性単\*

スチレン (和光純薬社製)	40.0重量部
アクリル酸n-ブチル (和光純薬社製)	20.0重量部
ジビニルベンゼン (和光純薬社製)	0.3重量部
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製)	2.4重量部
マグネタイト粉 (BL-200, チタン工業社製)	40.0重量部

得られた重合性単量体系混合物を、下記の成分を混合し※20※で得た水系媒体:

イオン交換水	600重量部
リン酸三カルシウム (TCP)	12重量部
ドデシルスルホン酸ナトリウム	0.003重量部

に投入し、ロータステータ型ホモジナイザ (エスエムテ-社製) を用いて、10000rpmで15分間攪拌した。さらに、得られたエマルジョンの沈降、合一を防止するために、200rpmでゆっくり攪拌しながら、70℃に昇温した。70℃で1時間の保持後、0.5重量部のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (東レシリコン社製) を0.2%酢酸に溶解して得た溶液を先に調製したエマルジョンに添加し、さらに70℃で7時間保持して重合を行った。重合の完了後、得られた重合体粒子の表面に付着しているTCPを除去するために希塩酸で酸洗浄し、水洗を行い、そして乾燥した。約8μmの平均粒径を有する磁性トナーが得られた。このトナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計で測定したところ、48℃であった。

【0031】上記のようにして調製した磁性トナーに1★

スチレン (和光純薬社製)	40.0重量部
アクリル酸n-ブチル (和光純薬社製)	20.0重量部
ジビニルベンゼン (和光純薬社製)	0.3重量部
メタクリル酸	1.2重量部
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製)	2.4重量部
マグネタイト粉 (BL-200, チタン工業社製)	40.0重量部

引き続いて、得られた重合性単量体系混合物を前記例1に記載の手法に従って処理した。約8μmの平均粒径を有する磁性トナーが得られた。このトナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計で測定したところ、47℃であった。

\* 重体の水系媒体中での重合により、新粒子が生成することを抑制するため、水溶性の重合禁止剤を用いることが好ましい。適当な重合禁止剤として、例えば、亜硝酸ナトリウム、塩化第二鉄、ハイドロキノンなどを挙げることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明をそのいくつかの実施例を参照してさらに詳しく説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことを理解されたい。

#### 例1

下記の成分をホモジナイザ (増田工業社製) で攪拌、混合して重合性単量体系混合物を調製した。

【0030】

★重量%の疎水性シリカR-972 (日本アエロジル社製) を乾式混合により外添し、マグネタイトキャリア (KBN-100, 日立金属社製) と攪拌、混合してトナー濃度25重量%の現像剤とした。得られた現像剤の定着性を光プリンタ (Print Partner 8000, 富士通社製) で評価した。得られた印刷画像は、オフセットもなく、また、テープ剥離による定着率測定を行ったところ、130℃の定着温度において良好な定着画像を得た。また、疎水性シリカを外添する前のトナーを45℃の環境下に8時間放置したところ、ブロッキングの発生がなく、優れた保存安定性を示した。

#### 例2

下記の成分をホモジナイザ (増田工業社製) で攪拌、混合して重合性単量体系混合物を調製した。

【0032】

スチレン (和光純薬社製)	40.0重量部
アクリル酸n-ブチル (和光純薬社製)	20.0重量部
ジビニルベンゼン (和光純薬社製)	0.3重量部
メタクリル酸	1.2重量部
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製)	2.4重量部
マグネタイト粉 (BL-200, チタン工業社製)	40.0重量部

【0033】次いで、上記のようにして調製した磁性トナーに1重量%の疎水性シリカR-972 (日本アエロジル社製) を乾式混合により外添し、マグネタイトキャリア (KBN-100, 日立金属社製) と攪拌、混合してトナー濃度25重量%の現像剤とした。得られた現像



剤の定着性を光プリンタ(Print Partner 8000、富士通社製)で評価した。得られた印刷画像は、オフセットもなく、また、テープ剥離による定着率測定を行ったところ、120℃の定着温度において良好な定着画像を得た。また、疎水性シリカを外添する前のトナーを45℃の環境下に8時間放置したところ、ブロッキングの発生がなく、優れた保存安定性を示した。\*

スチレン(和光純薬社製)	40.0重量部
アクリル酸n-ブチル(和光純薬社製)	20.0重量部
ジビニルベンゼン(和光純薬社製)	0.3重量部
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬社製)	2.4重量部
マグネタイト粉(BL-200、チタン工業社製)	40.0重量部

得られた重合性単量体系混合物を、下記の成分を混合し※ ※て得た水系媒体:

イオン交換水	600重量部
リン酸三カルシウム(TCP)	12重量部
ドデシルスルホン酸ナトリウム	0.003重量部

に投入し、ロータステータ型ホモジナイザ(エスエムテ社製)を用いて、10000rpmで15分間攪拌した。さらに、得られたエマルジョンの沈降、合一を防止するために、200rpmでゆっくり攪拌しながら、70℃に昇温して8時間にわたって重合を行わせた。重合の完了後、得られた重合体粒子の表面に付着しているTCPを除去するために希塩酸で酸洗浄し、水洗を行い、そしてろ過および乾燥した。約8μmの平均粒径を有する磁性トナーが得られた。このトナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計で測定したところ、前記例1のトナーと同様に48℃であった。

【0035】上記のようにして調製した磁性トナーに1重量%の疎水性シリカR-972(日本アエロジル社製)を乾式混合により外添し、マグネタイトキャリア(KBN-100、日立金属社製)と攪拌、混合してトナー濃度25重量%の現像剤とした。得られた現像剤の★

スチレン(和光純薬社製)	45.0重量部
アクリル酸n-ブチル(和光純薬社製)	25.0重量部
ジビニルベンゼン(和光純薬社製)	0.3重量部
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬社製)	2.4重量部
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(和光純薬社製)	2.2重量部
マグネタイト粉(BL-200、チタン工業社製)	40.0重量部

得られた重合性単量体系混合物を、下記の成分を混合し☆ ☆て得た水系媒体:

イオン交換水	600重量部
リン酸三カルシウム(TCP)	12重量部
ドデシルスルホン酸ナトリウム	0.003重量部

に投入し、ロータステータ型ホモジナイザ(エスエムテ社製)を用いて、10000rpmで15分間攪拌した。さらに、得られたエマルジョンの沈降、合一を防止するために、200rpmでゆっくり攪拌しながら、70℃に昇温して8時間にわたって重合を行わせた。重合

#### \*比較例1

前記例1に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のためにγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの使用を省略した。

【0034】まず、前記例1と同様に、下記の成分をホモジナイザ(増田工業社製)で攪拌、混合して重合性単量体系混合物を調製した。

40.0重量部
20.0重量部
0.3重量部
2.4重量部

★定着性を光プリンタ(Print Partner 8000、富士通社製)で評価した。得られた印刷画像は、オフセットもなく、また、テープ剥離による定着率測定を行ったところ、130℃の定着温度において良好な定着画像を得た。しかし、疎水性シリカを外添する前のトナーを45℃の環境下に8時間放置したところ、顕著なブロッキングの発生を呈し、保存安定性に劣ることを示した。

#### 比較例2

前記例1に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のために、重合性単量体系混合物の調製に使用する成分およびその使用量を変更しγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの使用を省略した。

【0036】まず、前記例1と同様に、下記の成分をホモジナイザ(増田工業社製)で攪拌、混合して重合性単量体系混合物を調製した。

45.0重量部
25.0重量部
0.3重量部
2.4重量部
2.2重量部

の完了後、得られた重合体粒子の表面に付着しているTCPを除去するために希塩酸で酸洗浄し、ろ過および水洗を行い、そして乾燥した。約8μmの平均粒径を有する磁性トナーが得られた。このトナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計で測定したところ、60℃であっ



た。

【0037】上記のようにして調製した磁性トナーに1重量%の疎水性シリカR-972（日本アエロジル社製）を乾式混合により外添し、マグネタイトキャリア（KBN-100、日立金属社製）と攪拌、混合してトナー濃度25重量%の現像剤とした。得られた現像剤の定着性を光プリンタ（Print Partner 8000、富士通社製）で評価した。得られた印刷画像 \*

スチレン（和光純薬社製）	40.0重量部
アクリル酸n-ブチル（和光純薬社製）	20.0重量部
ジビニルベンゼン（和光純薬社製）	0.3重量部
2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）	2.4重量部
（和光純薬社製）	
マグネタイト粉（BL-200、チタン工業社製）	40.0重量部

得られた重合性単量体系混合物を、下記の成分を混合し※ ※で得た水系媒体：

イオン交換水	600重量部
リン酸三カルシウム（TCP）	12重量部
ドデシルスルホン酸ナトリウム	0.003重量部

に投入し、ロータステータ型ホモジナイザ（エスエムテ社製）を用いて、10000rpmで15分間攪拌した。さらに、得られたエマルジョンの沈降、合一を防止するために、200rpmでゆっくり攪拌しながら、70℃に昇温した。70℃で8時間にわたって重合を行わせたところ、重合体粒子の分散液が得られた。

【0039】次いで、120重量部の上記のようにして調製した重合体粒子の分散液に、0.5重量部のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レシリコン社製）を0.2%酢酸に溶解して得た溶液を添加し、さらに70℃で3時間保持して重合を行わせた。重合の完了後、水洗を行い、そして乾燥した。約8μmの平均粒径を有する磁性トナーが得られた。このトナーのガラス転移温度は、示差走査熱量計で測定したところ、48℃であった。

【0040】上記のようにして調製した磁性トナーに1重量%の疎水性シリカR-972（日本アエロジル社 ★

\*は、オフセットを有し、定着性も悪かった。さらに、疎水性シリカを外添する前のトナーを45℃の環境下に8時間放置したところ、顕著なブロッキングの発生を呈し、保存安定性にも劣ることを示した。

### 例3

下記の成分をホモジナイザ（増田工業社製）で攪拌、混合して重合性単量体系混合物を調製した。

【0038】

40.0重量部
20.0重量部
0.3重量部
2.4重量部

★製）を乾式混合により外添し、マグネタイトキャリア（KBN-100、日立金属社製）と攪拌、混合してトナー濃度25重量%の現像剤とした。得られた現像剤の定着性を光プリンタ（Print Partner 8000、富士通社製）で評価した。得られた印刷画像は、オフセットもなく、また、テープ剥離による定着率測定を行ったところ、130℃の定着温度において良好な定着画像を得た。また、疎水性シリカを外添する前のトナーを45℃の環境下に8時間放置したところ、ブロッキングの発生がなく、優れた保存安定性を示した。

【0041】

30 【発明の効果】以上の詳細な説明から理解されるように、本発明によれば、小粒径化および粒度分布の制御の面において優れているばかりでなく、低温定着性およびブロッキング防止性に優れた静電荷像現像用トナーを提供できるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 皆川 厚紀  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 綿貫 恒夫  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 猿渡 紀男  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内